

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-218905

(43)Date of publication of application : 26.09.1991

(51)Int.Cl.

C01B 13/11

C01B 13/14

C23C 16/40

C23C 16/44

(21)Application number : 02-056869

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 07.03.1990

(72)Inventor : MATSUURA MASAZUMI

TOTTORI ISAO

FUJII ATSUHIRO

(30)Priority

Priority number : 01294926

Priority date : 15.11.1989

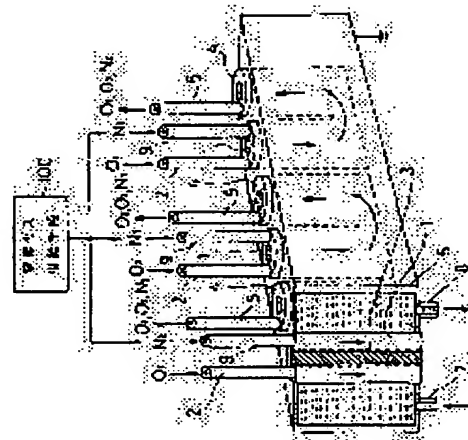
Priority country : JP

## (54) OZONIZER AND INSULATING FILM FORMING DEVICE USING THE OZONIZER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain concd. ozone with stabilized efficiency by applying specified treatment to a mixture of gaseous oxygen and nitrogen in a specified ratio to generate ozone.

CONSTITUTION: Specified treatment is applied to gaseous oxygen 2 as the raw material to generate ozone 5 in the ozonizer (1 and 4 are a discharge tube, and 3 is an electrode). A gaseous nitrogen supply means 100 for mixing gaseous nitrogen 9 into gaseous oxygen 2 to control the ratio of the gaseous oxygen to gaseous nitrogen in the mixture to 1:0.0002 to 1:0.02. When an insulating film is formed on a base layer, the gas generated from the ozonizer is allowed to react with the gas contg. an alcoholate (alcoholate+N<sub>2</sub>), the insulating film is formed on the base layer by CVD, and an insulating film excellent in quality and step coverage is formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

第2641956号

(45)発行日 平成9年(1997)8月20日

(24)登録日 平成9年(1997)5月2日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B	13/11		C 0 1 B	13/11 L
	13/14			13/14 Z
C 2 3 C	16/40		C 2 3 C	16/40
	16/44			16/44 C

請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平2-56869	(73)特許権者	999999999 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
(22)出願日	平成2年(1990)3月7日	(72)発明者	松浦 正純 兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電 機株式会社エル・エス・アイ研究所内
(65)公開番号	特開平3-218905	(72)発明者	鳥取 功 兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電 機株式会社エル・エス・アイ研究所内
(43)公開日	平成3年(1991)9月26日	(74)代理人	弁理士 吉田 茂明 (外2名)
(31)優先権主張番号	特願平1-294926	合議体	
(32)優先日	平1(1989)11月15日	審判長	荻島 俊治
(33)優先権主張国	日本(JP)	審判官	唐戸 光雄
審判番号	平8-12192	審判官	長者 義久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オゾン発生装置およびオゾン発生方法および半導体製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】酸素ガスを原料とし、前記酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、

前記オゾン発生装置は、前記酸素ガスに窒素ガスを混入させる窒素ガス供給手段を有し、

前記酸素ガスと前記窒素ガスとの混合比を、

酸素ガス：窒素ガス＝1：0.0002～0.0033としたオゾン発生装置。

【請求項2】酸素ガスを原料とし、前記酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生方法であって、

前記オゾン発生方法は、前記酸素ガスに窒素ガスを混入する工程を有し、

前記酸素ガスと前記窒素ガスとの混合比を、

酸素ガス：窒素ガス＝1：0.0002～0.0033としたオゾン発生方法。

【請求項3】下地層上に絶縁膜を形成するための半導体製造装置であって、

酸素ガスを原料とし、前記酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置と、

絶縁膜形成用の原料ガスを発生させるガス発生装置とを備え、

前記オゾン発生装置は前記酸素ガスに窒素ガスを混入させる窒素ガス供給手段を有し、

前記オゾン発生装置から発生されたオゾンと前記ガス発生装置から発生されたガスとを反応させ、CVD法により前記下地層上に前記絶縁膜を堆積させる反応装置をさらに備え、

前記酸素ガスと前記窒素ガスとの混合比が、

酸素ガス：窒素ガス＝1:0.0002～0.0033である半導体製造装置。

【請求項4】前記CVD法が常圧CVD法または減圧CVD法である請求項3記載の半導体製造装置。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

この発明は、十分に高濃度のオゾンを実安定供給することができるオゾン発生装置及び方法、並びに該装置を用いることにより膜質及び段差被覆性に優れた絶縁膜を形成することができる半導体製造装置に関する。

〔従来の技術〕

第8図は従来のオゾン発生装置を示す一部破断構成図である。酸素ガス $O_2$ は酸素ガス供給管2から円柱状の放電管1に供給される。放電管1の中心部には電極3が配置されており、この電極3は放電管1内に導入された酸素ガス $O_2$ を励起しオゾン発生のためのエネルギーを供給する機能を有する。酸素ガス供給管2が接続された放電管1は、これに隣接する放電管4と連通しており、放電管4には発生したオゾン $O_3$ を放出するオゾン排出管5が接続されている。放電管1,4は高温になるため、その周囲は冷却水収納容器6中の冷却水によって冷却されている。この冷却水収納容器6は接地されており、その底部には冷却水を導入、排出する冷却水導入管7、冷却水排出管8がそれぞれ設けられている。

従来のオゾン発生装置は上述したように構成され、酸素ガス $O_2$ が導入された放電管1,4では電極3によって無声放電が行われる。この無声放電によって酸素ガス $O_2$ が励起されオゾン $O_3$ を発生する。発生したオゾン $O_3$ は、未反応の酸素 $O_2$ と共にオゾン排出管5から排出される。

上述したようなオゾン発生装置では、オゾン $O_3$ 発生の過程は以下に示す(1)式、(2)式の反応式により行われることが解明されている。



ここでeはエネルギー、 $O_2^*$ は酸素ラジカルである。

また、上述したようなオゾン発生装置では、例えば半導体製造用の高純度酸素ガス(純度 99.95%以上、以下同様)を原料ガスとして使用した場合、通常の酸素ボンベガス(純度 99.95%未満、以下同様)を使用した場合に比べてオゾンの発生効率が大幅に減少するという事実がある。この事実に基づき、上述した(1)式、

(2)式に加えオゾン発生の過程はさらに(3)式に示す反応によっても行われているのではないかと一般に考えられている。



ここでMは触媒として作用する物質である。つまり、上述の高純度酸素ガスを原料ガスとして使用した場合よりも酸素ボンベガスを原料ガスとして使用した場合の方がオゾンの発生効率が高いことから、酸素ボンベガスに含まれている他の物質が触媒作用をしているものと考え

られているわけである。

一方、酸素ボンベガスを原料ガスとして使用した場合には比較的高濃度のオゾン $O_3$ を発生させることができるが、酸素ボンベガスに含まれる酸素ガス $O_2$ の純度によりオゾンの発生効率が異なる。

第9図はオゾン発生装置を用いた従来の絶縁膜形成装置の模式図である。この装置は上述した従来のオゾン発生装置(第9図において記号Xで示す)より発生されるオゾンと有機ソースガスを反応させて常圧CVD法により基板上に絶縁膜を形成するものである。この装置は、1989 VLSI MULTILEVEL INTERCONNECTION CONFERENCE (IEE主催) 予稿集、386ページFig.1に記載されているものである。以下、この装置の概略構成について述べる。

10は層間絶縁膜を形成するためのチャンバー部、12は原料ガスを供給するガス供給系である。チャンバー部10は、スリット状のガス吹き出し口をもつディスパージョンヘッド15と、ウェハ17を装着しヒータ16によりウェハ17を加熱することができるサセプタ18とから成る。ガス供給系12は、テトラエトキシシランガス(以下TEOSガスという)を発生させるバブラー13と、オゾンを供給するオゾン発生器14を含む第8図と同一構成のオゾン発生装置Xとから成る。

このように構成された絶縁膜形成装置を用いてウェハ17上に層間絶縁膜を形成する場合、酸素ガス $O_2$ をオゾン発生器14に導入し、前述したように無声放電することでオゾン $O_3$ と酸素 $O_2$ の混合ガス( $O_3/O_2$ )を発生させる。また、60℃前後の恒温槽内に配置されたバブラー13内に窒素ガス $N_2$ を導入しバブリングすることによりシリコン系アルコラートの代表的なものであるTEOSをガス化させ、TEOSガスと窒素ガス $N_2$ との混合ガス(TEOS/ $N_2$ )を発生させる。そして $O_3/O_2$ 混合ガスとTEOS/ $N_2$ 混合ガスを混合して原料ガスとしてチャンバー部10へ導入する。チャンバー部10へ導入された原料ガスはスリット状の流路をもつディスパージョンヘッド15から、表面を下方方向にしてサセプタ18に装着され、ヒータ16により加熱されているウェハ17に供給される。そして、常圧CVD法により、ウェハ17の表面に層間絶縁膜となるシリコン酸化膜が堆積される。なお、膜形成中において、膜厚の均一性の向上のためウェハ17は矢印B方向に揺動されている。その後、原料ガスは矢印A方向に排気される。上述のようにして形成されたシリコン酸化膜はオゾン濃度が大きいほど膜質、段差被覆性に優れていることが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来のオゾン発生装置は以下のように構成されており、高純度酸素ガスを原料ガスとして使用した場合オゾン発生効率が低い。一方、酸素ボンベガスを原料ガスとして使用した場合、ある程度高濃度のオゾン $O_3$ は得られるが、酸素ガス $O_2$ の純度が変化するとオゾン発生効率も変化するという問題点があった。

また、オゾン発生装置を用いた従来の絶縁膜形成装置では、従来のオゾン発生装置が前述のように高純度酸素ガスを原料ガスとして使用した場合にはオゾン発生効率が低いと、シリコン酸化膜の膜質及び段差被覆性が優れないという問題点があった。一方、酸素ボンベガスを原料ガスとして使用した場合には従来のオゾン発生装置でもある程度高濃度のオゾンは得られるが、その品質は前述のように安定しておらず、また十分に高濃度ではないため満足なシリコン酸化膜の膜質及び段差被覆性を得るには至らないという問題点があった。

この発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、十分に高濃度のオゾンを安定して発生することができるオゾン発生装置及び方法、並びに該装置を用いることにより膜質及び段差被覆性に優れた絶縁膜を形成することができる半導体製造装置を得ることを目的とする。

#### [課題を解決するための手段]

この発明に係るオゾン発生装置は、酸素ガスを原料とし、前記酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させる装置であって、該装置は、前記酸素ガスに窒素ガスを混入させる窒素ガス供給手段を有し、前記酸素ガスと前記窒素ガスとの混合比を、酸素ガス：窒素ガス＝1:0.0002～0.0033としている。

この発明に係るオゾン発生方法は、酸素ガスを原料とし、前記酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させる方法であって、該方法は、前記酸素ガスに窒素ガスを混入する工程を有し、前記酸素ガスと前記窒素ガスとの混合比を、酸素ガス：窒素ガス＝1:0.0002～0.0033としている。

この発明に係る半導体製造装置は、下地層上に絶縁膜を形成するための装置であって、酸素ガスを原料とし、前記酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置と、絶縁膜形成用の原料ガスを発生させるガス発生装置とを備え、前記オゾン発生装置は前記酸素ガスに窒素ガスを混入させる窒素ガス供給手段を有し、前記オゾン発生装置から発生されたオゾンと前記ガス発生装置から発生されたガスとを反応させ、CVD法により前記下地層上に前記絶縁膜を堆積させる反応装置をさらに備え、前記酸素ガスと前記窒素ガスとの混合比が、酸素ガス：窒素ガス＝1:0.0002～0.0033とされている。

#### [作用]

この発明においては、酸素ガスに窒素ガスを混入させる窒素ガス混入手段を設け、窒素ガスが混入された酸素ガスにオゾン発生のための所定の処理を施すようにしているので、窒素ガスの作用により高濃度のオゾンを発生させることができる。そして、この高濃度のオゾンを用いることにより、下地層上に形成される絶縁膜の膜質及び段差被覆性が向上する。

酸素ガスと窒素ガスとの混合比を酸素ガス：窒素ガス

＝1:0.0002～0.0033とすれば、高濃度のオゾンが得られかつオゾン発生効率が安定し、しかも反応毒である窒素酸化物の発生を低く抑えることができるので、結果として高オゾン濃度と低反応毒の両立を図ることができる。

#### [実施例]

第1図はこの発明に係る半導体製造装置に用いられるオゾン発生装置の一実施例を示す一部破断構成図である。図において第8図に示した従来装置との相違点は窒素ガス供給手段100を新たに設けたことである。窒素ガス供給手段100から窒素ガス供給管9を介し窒素ガスN<sub>2</sub>が放電管1内に供給される。その他の構成は従来と同様である。

次に動作について説明する。酸素ガス供給管2から高純度酸素ガスO<sub>2</sub>が、また窒素ガス供給手段100から窒素ガス供給管9を介し窒素ガスN<sub>2</sub>が円形状の放電管1に各々導入され、放電管1の中心部に配置された電極3により無声放電が行われる。第2図は高純度酸素ガスO<sub>2</sub>に対する窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比と発生するオゾン濃度との関係を示すグラフである。横軸は高純度酸素ガスに対する窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比を標準状態（0℃、1気圧）に換算した値で示しており、縦軸は発生したオゾン濃度を同じく標準状態に換算した値で示している。また、白丸は窒素ガスを混合した場合の測定結果、黒丸は高純度酸素ガスのみの測定結果、一点鎖線は高純度酸素ガスO<sub>2</sub>にアルゴンを混合した場合の測定結果である。

このグラフより、例えば高純度酸素ガスO<sub>2</sub> 30ℓの0.02%、つまりわずか6ccの窒素ガスN<sub>2</sub>を添加すれば、添加しない場合に比し、オゾン濃度が約6倍に増加しており、高純度酸素ガスO<sub>2</sub>に対する窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比が0.02×10<sup>-2</sup>以下ではオゾン濃度が小さいのがわかる。

また、窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比が0.02×10<sup>-2</sup>以上では100g/Nm<sup>3</sup>以上のオゾンを安定して発生させることができ、特に0.1×10<sup>-2</sup>～1.7×10<sup>-2</sup>の範囲においては、120g/Nm<sup>3</sup>程度のオゾンを安定して発生させることができるのがわかる。

また、高純度酸素ガスO<sub>2</sub>に対する窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比が0.33×10<sup>-2</sup>を超えるあたりから少しずつ、発生するオゾン濃度が低下しているのがわかる。さらに、あまり窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比が大きくなりすぎると反応毒である窒素酸化物が生成される場合があるので、好ましくない。これらのことを考慮すると高純度酸素ガスO<sub>2</sub>に対する窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比を0.02×10<sup>-2</sup>～2.0×10<sup>-2</sup>にするのが望ましいという結果が得られており、これにより高濃度でかつ安定したオゾンを供給することができる。なお、反応毒である窒素酸化物抑制の観点からは窒素添加量は少ないに越したことはなく、従ってオゾン濃度が低下する上記0.33×10<sup>-2</sup>以上の領域をわざわざ利用する利点は少ない。よって、最も望ましくは、高純度酸素ガスO<sub>2</sub>に対する窒素ガスN<sub>2</sub>の混合比を0.02×10<sup>-2</sup>～0.33×10<sup>-2</sup>にするのがよく、これにより高オゾン濃度と低反応毒の両

7

者を両立して満足することができる。

なお、窒素ガス $N_2$ の代わりにアルゴンガスを高純度酸素ガス $O_2$ に混合した場合には、発生したオゾン濃度はアルゴン混合量に依存せず $20g/Nm^3$ 程度であり、アルゴンガスを高純度酸素ガス $O_2$ に混合してもオゾン発生率は変化しなかった。

この実験結果より、窒素ガス $N_2$ が(3)式で示した触媒Mとして機能しているのではないかと予想が確からしいことになる。

一方、高純度酸素ガスの代りに酸素ボンベガスを用いた場合、窒素ガス $N_2$ を混入すると、高純度酸素ガスを用いた程ではないが、オゾン濃度が上昇することも実験で確認されており、酸素ボンベガスと窒素ガスの混合比と発生するオゾン濃度との関係を示すグラフの形も第2図のグラフと同様の形となることも確認されている。

上記のようにこの発明に係るオゾン発生装置を用いればより高濃度のオゾンを生産することができる。

なお、上記実施例では無声放電によりオゾンを生産する場合について説明したが、この発明は酸素ガスを原料とするオゾン発生装置すべてに適用できる。

第3図はこの発明に係る半導体製造装置の一実施例である絶縁膜形成装置を示す模式図であり、上述したオゾン発生装置(第3図において記号Yで示す)を利用している。つまり、第9図に示した絶縁膜形成装置に新たに窒素ガス供給手段100を設けている。その他の構成は従来と同様である。また動作も従来と同様である。

この発明に係るオゾン発生装置を用いると前述のように高濃度のオゾン安定して供給することができるため、シリコン酸化膜の膜質や段差被覆性を向上させることができる。このことを第4図～第7図を用いて示す。

第4図～第7図はオゾン濃度の変化により膜質や段差被覆性が変化することを示す図である。

第4図は、オゾン濃度とシリコン酸化膜のエッチングレートの関係を示す図であり、白丸は単にシリコン酸化膜を積層した場合、黒丸は $450^{\circ}C$ 下で30分間アニールを施した場合である。両者共に、オゾン濃度が高くなるにつれ、エッチングレートが減少するのがわかる。

第5図はオゾン濃度とシリコン酸化膜の膜収縮率の関係を示す図である。なお、この場合のシリコン酸化膜は、 $450^{\circ}C$ 下で30分間アニールが施されている。オゾン濃度が上昇するにつれ膜収縮率が低下することがわかる。

第6図はオゾン濃度とシリコン酸化膜のリーク電流との関係を示す図である。白丸は単にシリコン酸化膜を積層した場合、黒丸は $450^{\circ}C$ 下で30分間アニールを施した場合である。両者ともオゾン濃度が高くなるにつれリーク電流が減少するのがわかる。

8

このように、オゾン濃度を高濃度にすれば、エッチングレート、膜収縮率、リーク電流が各々減少する。従って、高濃度オゾンにより膜質がより緻密になり、耐クラック性、絶縁性に優れたシリコン酸化膜が得られる。

第7図はオゾン濃度とシリコン酸化膜の段差被覆性を示す図である。比較的高濃度のオゾンを使用した場合(点線)の方が、比較的低濃度のオゾンを使用した場合(実線)より表面形状が平坦になり、段差被覆性に優れているのがわかる。

10 以上のように、高濃度のオゾンを使用することにより膜質(エッチングレート、膜収縮率、リーク電流)及び段差被覆性に優れたシリコン酸化膜を形成することができる。

なお、上記実施例では常圧CVD法によりシリコン酸化膜を形成したが、減圧CVD法によっても同様の効果が得られる。

また、上記実施例ではシリコン系アルコラートを用いてシリコン酸化膜を形成する場合について説明したが、シリコン系アルコラート以外にボロンやリンを含むアルコラート、例えばトリエチルボレート(TEB)、トリメチルフォスファート(TMPO)などを同時に原料ガスと用いてボロン・リンガラス(BPSG)膜を形成する場合でも高濃度オゾンを用いれば同様の効果が得られると考えられる。

〔発明の効果〕

30 以上のように、この発明によれば、酸素ガスと窒素ガスとの混合比を $1:0.0002\sim 0.0033$ にしたので高濃度のオゾンを得ることができるとともにオゾン発生効率を高い値で安定させることができ、しかも、反応毒である窒素酸化物の発生を低く抑えることができ、結果として高オゾン濃度と低反応毒の両者を両立して満足できるという効果がある。

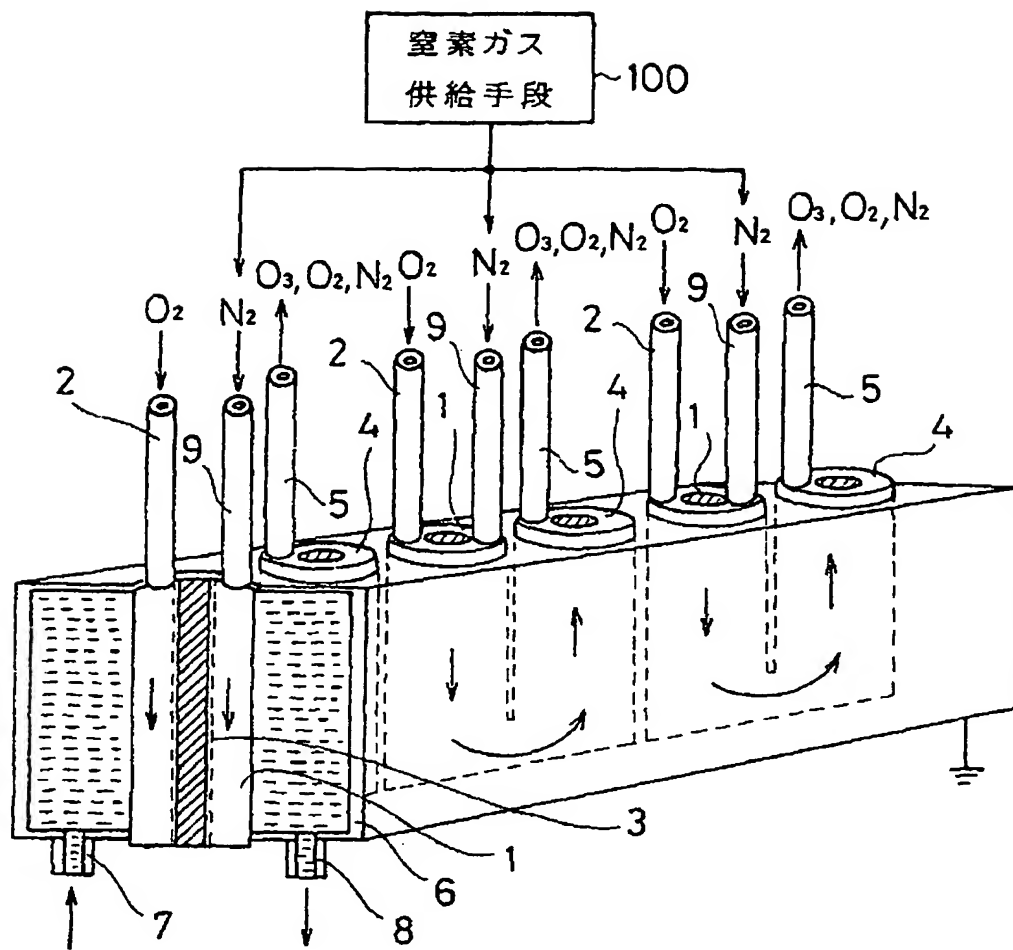
【図面の簡単な説明】

第1図はこの発明に係る半導体製造装置のオゾン発生装置の一実施例を示す一部破断構成図、第2図は第1図に示した装置の動作を説明するためのグラフ、第3図はこの発明に係る半導体製造装置の一実施例である絶縁膜形成装置の構成を示す模式図、第4図ないし第7図は第3図に示した装置の動作を説明するための図、第8図は従来のオゾン発生装置を示す一部破断構成図、第9図は従来の絶縁膜形成装置の構成を示す模式図である。

40 図において、1及び4は放電管、2は酸素ガス供給管、3は電極、5はオゾン排出管、6は冷却水収納容器、7は冷却水導入管、8は冷却水排出管、9は窒素ガス供給管、100は窒素ガス供給手段、Yはオゾン発生装置である。

なお、各図中同一符号は同一または相当部分を示す。

【第1図】



1, 4 : 放電管

3 : 電極

6 : 冷却水収納容器

8 : 冷却水排出管

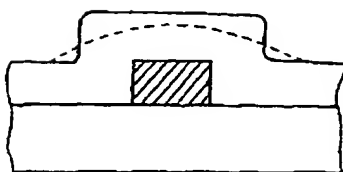
2 : 酸素ガス供給管

5 : オゾン排出管

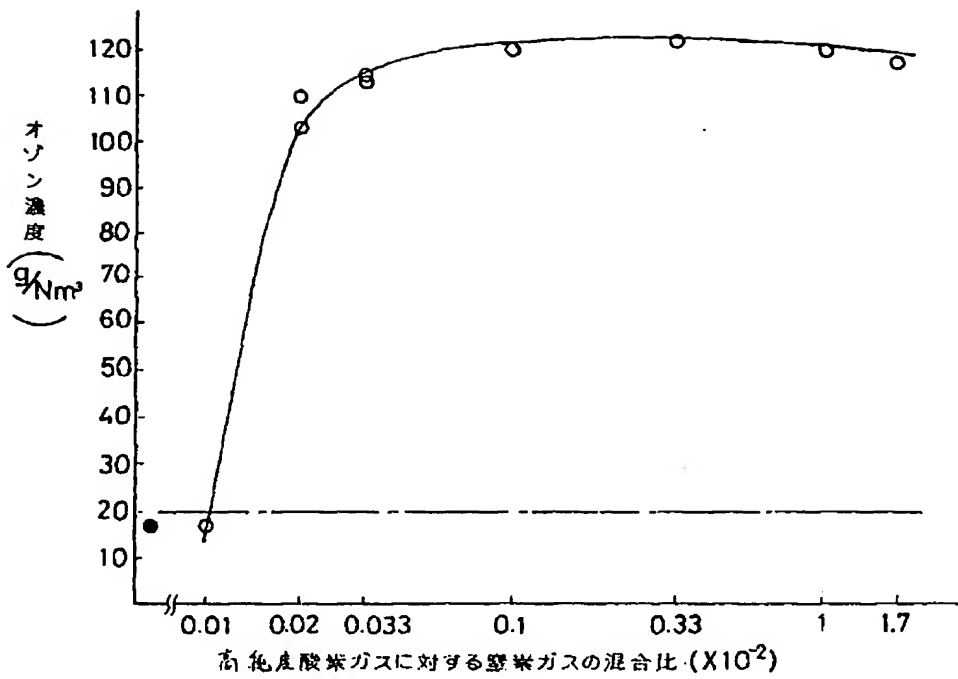
7 : 冷却水導入管

9 : 窒素ガス供給管

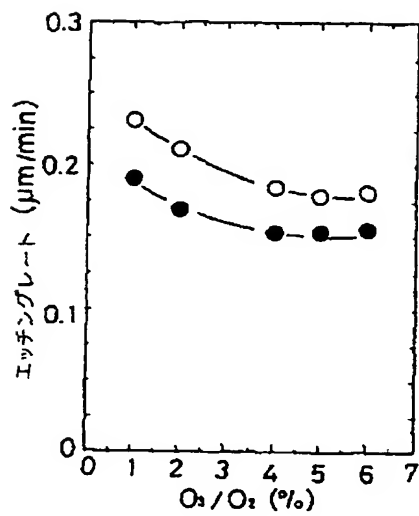
【第7図】



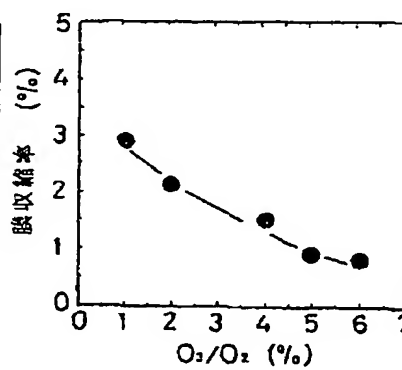
【第2図】



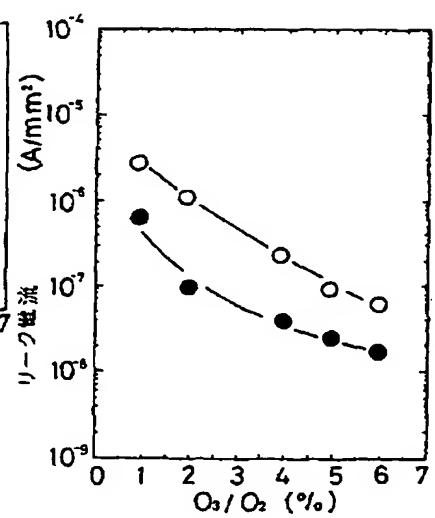
【第4図】



【第5図】

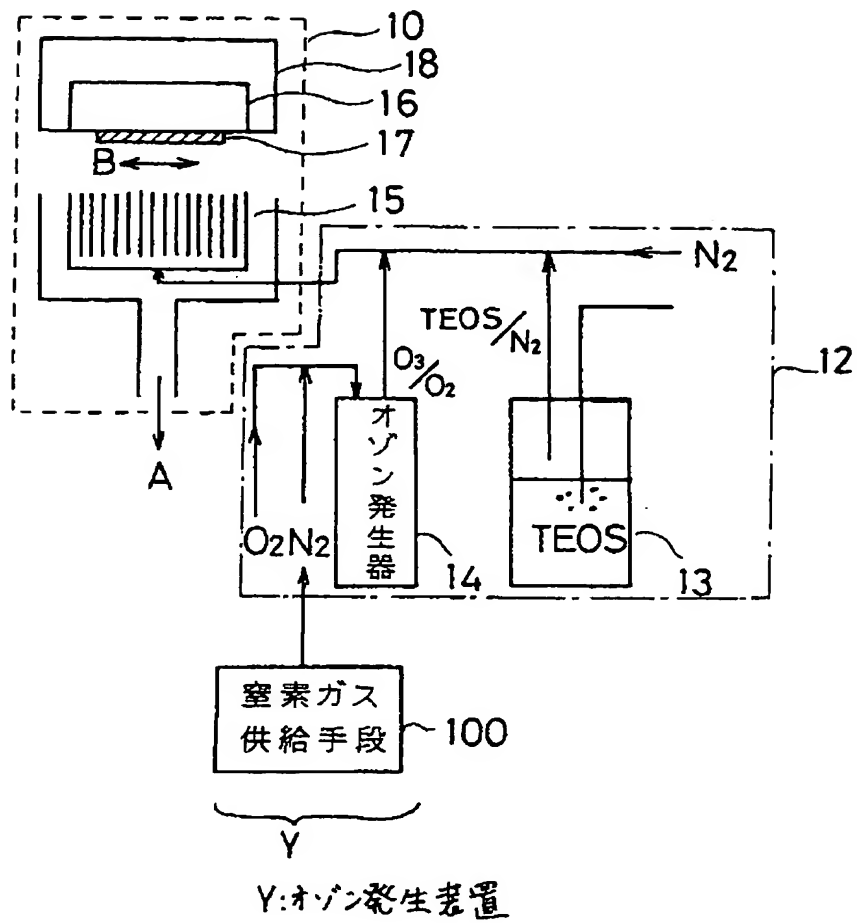


【第6図】

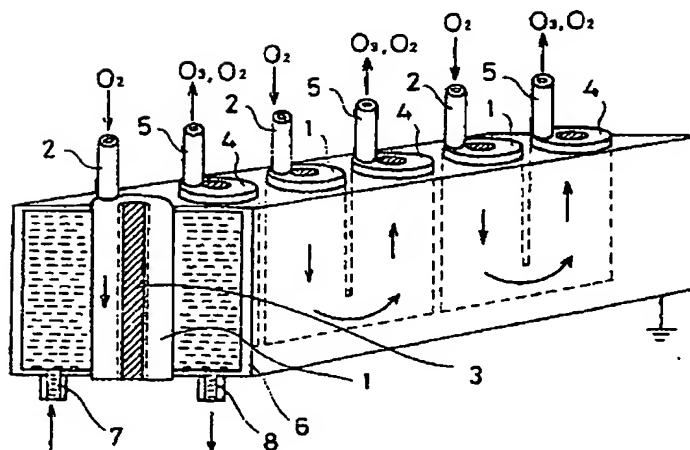




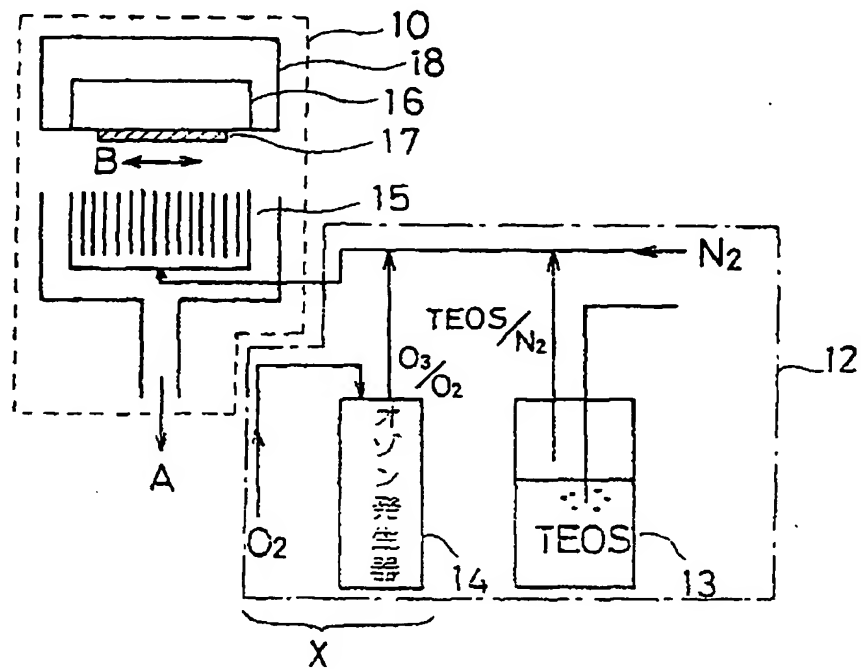
【第3図】



【第8図】



【第9図】



フロントページの続き

(72) 発明者 藤井 淳弘

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電  
機株式会社エル・エス・アイ研究所内

(56) 参考文献

特開 平1-282104 (JP, A)  
特開 平1-217927 (JP, A)